

POLYMER COMPOSITION

Patent Number: JP63225642
Publication date: 1988-09-20
Inventor(s): SHIBUYA SANEHIRO; others: 02
Applicant(s): MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD; others: 01
Requested Patent: ☐ JP63225642
Application Number: JP19870244959 19870929
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L23/02; C08L71/04
EC Classification:
Equivalents: JP8005998B

Abstract

PURPOSE: To obtain a resin composition excellent in balance among mechanical properties about rigidity and good in moldability, oil resistance and chemical resistance, comprising a polyolefin, a polyphenylene ether and a specified partially hydrogenated block copolymer.

CONSTITUTION: A polymer composition comprising 20-80wt.% polyolefin (A) (e.g., propylene/ethylene block copolymer), 20-80wt.% polyphenylene ether (B) [e.g., poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene) ether] and 4-50wt.% partially hydrogenated alkenyl aromatic compound/conjugated diene block copolymer (C) containing 45-80wt.% recurring units derived from an alkenyl aromatic compound (e.g., partially hydrogenated styrene/butadiene block copolymer). This composition is excellent in balance among mechanical properties about rigidity and heat resistance, good in moldability, organic solvent resistance and chemical resistance and suitable for injection molding, extrusion and blow molding.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

[TOP](#)

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-225642

⑤ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 昭和63年(1988)9月20日
 C 08 L 23/02 LCU A-7602-4J
 LCN B-7602-4J
 LQP 8016-4J
 //(C 08 L 71/04
 23/02
 71:04
 53:02)

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑬ 発明の名称 樹脂組成物

⑭ 特 願 昭62-244959

⑮ 出 願 昭62(1987)9月29日

優先権主張 ⑯ 昭61(1986)10月7日 ⑰ 日本(JP) ⑱ 特願 昭61-238839

⑲ 発 明 者 渋谷 修 弘 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内
 ⑲ 発 明 者 高 橋 英 之 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社化成成品研究所内
 ⑲ 発 明 者 西 尾 武 純 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 ⑲ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 ⑲ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 ⑲ 代 理 人 弁理士 長谷 正久 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ポリオレフィン樹脂(a) 20～80重量%、
 ポリフェニレンエーテル樹脂(b) 20～80重量
 %、部分水素添加アルケニル芳香族化合物-共役
 ジエンブロック共重合体であり、アルケニル芳香
 族化合物に由来する繰返し単位を45重量%を
 超え80重量%以下の量を含む部分水素添加ブロ
 ック共重合体(c) 4～50重量%よりなる樹脂組
 成物。

3. 発明の詳細な説明

(1) 発明の背景

1. 技術分野

本発明は、剛性を中心に特に優れた機械的物性
 バランスを示し、成形加工性、耐油性、耐薬品性
 の良好な樹脂組成物に関する。

詳しくは、ポリオレフィン殊に結晶性ポリオレ
 フィン、ポリフェニレンエーテル樹脂及び特定の

組成の部分水素添加アルケニル芳香族化合物-共
 役ジエンブロック共重合体より成り、剛性と耐熱
 性を中心とする機械的物性バランスに優れ、成形
 加工性、耐有機溶剤性、耐薬品性の良好な射出成
 形用、押し出し成形用または中空成形用樹脂組成
 物に関する。

2. 先行技術

ポリオレフィンは、成形加工性、韧性、耐水性、
 耐有機溶剤性、耐薬品性などに優れ、低比重で安
 価であることから各種成形品やシート等に従来か
 ら広く利用されているが耐熱性に要改良点を有し
 ており、これが新規な用途開拓上の障害となってい
 る。

一方、ポリフェニレンエーテル樹脂は、優れた
 耐熱性を有するが、成形加工性、耐溶剤性に難点
 があるため、その利用範囲が限られている。成形
 加工性と衝撃強度改良等の目的で例えばスチレン
 系樹脂とブレンドされ、利用されているが、耐溶
 剤性に難点がある為、その利用範囲にも限界があ
 り、例えばガソリン等の油性溶剤に対する耐性の

要求される分野には適していない。

これらポリオレフィンとポリフェニレンエーテルのそれぞれの長所を兼ね備え、欠点を補う目的で、種々のブレンド組成物が提案されており、例えば加工性や抗張力の改良を目的とした組成物（特公昭42-7069号公報）があるが、工業分野で要求される比較的高い機械的強度レベルをかならずしも満足し得ない。また、さらにポリオレフィンとポリフェニレンエーテル樹脂の相溶性を改善し、機械的強度の向上を図ることを目的として、例えばスチレンとブタジエンのブロック共重合体ないしはこれらの水素添加物を配合して成る組成物（特開昭53-71158号、特開昭54-88960号、特開昭59-100159号各公報等）、さらにこれらの成分に、無機フィラーを加えてなる組成物（特開昭58-103556号公報）等が提案されており、成形加工性と機械的強度は改善され得るが、ポリオレフィンの配合量が少ない、もしくは、マトリックス（連続相）がポリフェニレンエーテル樹脂ないしはこれとスチレン系樹脂との組み合わせよりなる

という理由から、ポリオレフィンのもつ耐有機溶剤性が充分発揮されない。また、ポリフェニレンエーテル樹脂に20重量%を超える大量のポリオレフィンを配合し、さらに相溶化剤としてアルケニル芳香族化合物と共役ジエンよりなるジブロック共重合体ないしはラジアルテレブロック共重合体およびこれらの水素添加重合体を加えてなる組成物（特開昭58-103557号）、特開昭60-76547号各公報）が提案されており、公報中に示された様に、ポリオレフィンの例として低密度ポリエチレンを用い、これとポリフェニレンエーテル樹脂とのブレンド物は、アルケニル芳香族化合物-共役ジエンジブロック共重合体の水素添加物の配合により、相溶性が改善され、引っ張り特性、脆弱性等は改善され得るとされている。しかし、相溶性の改善のみでは、樹脂一般に要求される諸性質を満たすのに充分ではない。例えば、特開昭60-76547号公報中に示された組成物、すなわち、ポリフェニレンエーテル、大量成分としてのポリオレフィンとして低密度ポリエチレン、両成分の相

溶化成分としてのアルケニル芳香族-共役ジエンジブロック共重合体水素添加物の三成分よりなる樹脂組成物は、剛性レベルが著るしく劣るため、その用途に限界がある。上記の組み合わせのうちで、ポリオレフィンとして、ポリプロピレンを用いた樹脂組成物は、剛性と耐熱性が若干改善されるが、実用上はなお不足するケースがあり、改善の余地があった。

〔Ⅱ〕 発明の概要

本発明は上記の問題点に鑑みて、より一層の改良を加え、種々の用途、例えば工業部品分野等で要求される比較的高いレベルの機械的強度バランスと耐溶剤性、成形加工性に対応可能な樹脂組成物を提供するものである。

このために、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリオレフィン、及び各種の配合剤について検討を行なった結果、ポリフェニレンエーテル樹脂およびポリオレフィンの望ましくは結晶性、ポリオレフィンの組み合わせに、特定の範囲の性状をもったアルケニル芳香族化合物-共役ジエンブロック共

重合体の部分水素添加物を配合することにより、剛性を中心とする優れた機械的物性バランスを示し、耐溶剤性と成形加工性の良好な樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完了した。

したがって、本発明による組成物は、

(ⅰ) ポリオレフィン樹脂(a) 20～80重量%、ポリフェニレンエーテル樹脂(b) 20～80重量%、部分水素添加アルケニル芳香族化合物-共役ジエンブロック共重合体であり、アルケニル芳香族化合物に由来する繰返し単位を45重量%を超え80重量%以下の量を含む部分水素添加ブロック共重合体(c) 4～50重量%を含んでなる樹脂組成物である。

本発明により、従来のポリオレフィンとポリフェニレンエーテル樹脂を含む樹脂組成物に比べ、高いレベルの剛性と耐熱性を中心とする機械的強度バランスを示し、良好な耐溶剤性と成形加工性を有する樹脂組成物が得られる。

〔Ⅲ〕 発明の具体的説明

1. 構成成分

(1) ポリオレフィン樹脂(a)

本発明で使用されるポリオレフィンは、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘプテン-1、オクテン-1等の炭素数3以上の α -オレフィンの単独重合体、これらの α -オレフィンの過半重量とエチレンを含む α -オレフィンとのランダム、ブロック等の形態をなす相互共重合体及びそれらの混合物、炭素数3以上の α -オレフィンの過半重量と他の不飽和単量体とのランダムもしくはブロック、グラフト等の共重合体、またはこれら重合体の酸化、ハロゲン化、スルホン化したものであり、少なくとも部分的に結晶性を示すものが好ましい。

他の不飽和単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸、アリアルマレイン酸イミド、アルキルマレイン酸イミド等の不飽和有機酸またはその誘導体；酢酸ビニル、酪酸ビニル等のビニル

フィン系ゴムすなわち複数の α -オレフィンよりなるゴム状共重合体ないしは複数の α -オレフィンと非共役ジエンとのゴム状共重合体との混合物が機械的物性バランスの点で好ましい。

これらの結晶性プロピレン系重合体類及びこれらと α -オレフィン系ゴムを含む混合物のメルトフローレートMFR (230℃、荷重2.16 kg)は0.01~400の範囲が好ましく、0.15~60の範囲がより好ましく、とりわけ0.5~40の範囲が好ましい。MFRの値が0.01より小さい範囲では成型加工性に難点が生じ易く、400より大きい範囲では機械的強度レベルが低く好ましくない。

ポリオレフィンとしては、よりMFR値の小さいものすなわち高分子量のものを、公知の方法、例えばラジカル発生剤（有機および無機の過酸化物、有機スズ化合物、有機アゾ化合物等）の存在下又は非存在下での加熱処理あるいは、熔融混練時の加熱及び機械的せん断等による分子量変化を起こし、このMFRの範囲となったものを含む。

エステル；スチレン、メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；ビニルトリメチルメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等のビニルシラン、ジシクロペンタジエン、4-エチリデン-2-ノルボルネン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン等の非共役ジエンなどが用い得る。

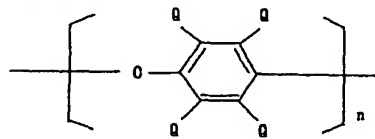
共重合体の場合には、 α -オレフィンや他の単量体は、2種に限らず、複數種からなるものであってもよい。

これらの重合体は既知の方法で重合あるいは変性により得られ、また、市販のものから適宜選んで用いてもよい。当然、併用もできる。

これらの中でも、プロピレン、ブテン-1,3-メチルブテン-1,4-メチルペンテン-1を過半重量含む共重合体または単独重合体が好ましく、中でも特に結晶性プロピレン系重合体類すなわち結晶性プロピレン単独重合体、結晶性プロピレン-エチレンブロックもしくはランダム共重合体、これらの結晶性プロピレン系重合体類と α -オレ

(2) ポリフェニレンエーテル樹脂(b)

本発明で使用されるポリフェニレンエーテル樹脂は、一般式



で表わされる循環構造単位を有し、式中一つの単位のフェニル酸素原子は次の隣接単位のベンゼン核に接続しており、nは少なくとも30であり、Qはそれぞれ独立に水素、ハロゲン、三級 α -炭素原子を含有しない炭化水素基、ハロゲン原子とフェニル核との間に少なくとも2個の炭素原子を有するハロ炭化水素基、炭化水素オキシ基およびハロゲン原子とフェニル核との間に少なくとも2個の炭素原子を有する炭化水素オキシ基からなる群より選択した一価置換基を示す。

ポリフェニレンエーテルの代表的な例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)

エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジプロペニル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジラウリル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジフェニル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジメトキシ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエトキシ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メトキシ-6-エトキシ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-ステアシルオキシ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジベンジル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エトキシ-1,4-フェニレン)エ

ーテル、ポリ(2-クロロ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,5-ジプロモ-1,4-フェニレン)エーテルおよび同等物がある。

また2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールの共重合体、2,6-ジメチルフェノールと2,3,5,6-テトラメチルフェノールの共重合体、2,6-ジエチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールの共重合体などの共重合体をも挙げることができる。

更に、本発明で使用するポリフェニレンエーテルは、前記一般式で定義されたポリフェニレンエーテルにスチレン系モノマー(例えば、スチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレンなど)をグラフトしたもの等変性されたポリフェニレンエーテルをも包含する。

上記に相当するポリフェニレンエーテルの製造方法は公知であり、例えば米国特許第3306874号、第3306875号、第3257357号および第3257358号各明細書および日本特許特公昭52-17880号および特開昭50-51197号明細書に記載されている。

本発明の目的のために好ましいポリフェニレンエーテルの群は、エーテル酸素原子に対する2つのオルソ位にアルキル置換基を有するものおよび2,6-ジアルキルフェノールと2,3,6-トリアルキルフェノールの共重合体である。

これらのうちでも、とりわけ、2,6-ジメチルフェノールの重合体が好ましい。また、その好ましい分子量の範囲は、その尺度として、30セクロホルム中に於ける還元粘度の値を示すと、0.2~0.7 dl/gの範囲であり、より好ましくは0.25~0.6 dl/gの範囲であり、さらに好ましくは0.3~0.55 dl/g、とりわけ好ましくは0.35~0.52 dl/gの範囲である。0.2 dl/gより小さい値の範囲では、組成物の機械的強度が不満足となり、また、0.7 dl/gより大きい値の範囲では、組成物の成形加工性が低下するため好ましくない。

また、ポリフェニレンエーテルの半重量以下をスチレン系樹脂、例えば、ポリスチレン、種々のゴムで補強されたハイインパクトポリスチレン、

ABS樹脂等で置換されたものであってもよい。

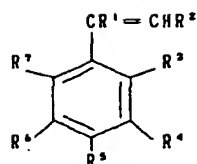
(3) 部分水素添加アルケニル芳香族化合物-共役ジエンブロック共重合体(c)

本発明で使用する部分水素添加アルケニル芳香族化合物-共役ジエンブロック共重合体(c)とは、アルケニル芳香族化合物に由来する連鎖ブロック「A」と共役ジエンに由来する連鎖ブロック「B」をそれぞれ少なくとも一個有する構造をもつアルケニル芳香族化合物-共役ジエンブロック共重合体のブロックBの脂肪族不飽和基が水素化により減少したブロック共重合体である。ブロックAおよびBの配列は、線状構造をなすものあるいは分岐構造をなすいわゆるラジアルテレブロック構造をなすものを含む。

モノマー成分の分布は、特に限定されず、均一であっても、また不均一であっても、さらには分子鎖に沿ってモノマー成分の量が増加ないしは減少するテーパー状であってもよい。したがって、複数のAブロックないしはBブロックのそれぞれの分子量は同じであっても異なってもよい。

また、これらの構造のうちの一部にアルケニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合部分に由来するランダム鎖を含んでいてもよい。これらのうちで、線状構造をなすジブロック(A-Bブロック)、トリブロック(A-B-Aブロック、B-A-Bブロック)、テトラブロック(A-B-A-Bブロック)、ペンタブロック(A-B-A-B-Aブロック、B-A-B-A-Bブロック)あるいは、AとBのブロック数の合計が6以上のものを含む線状構造をなすものがより好ましく、これらの中でもジブロック、トリブロック、テトラブロック構造がさらに好ましく、とりわけA-B-Aトリブロック構造をなすものが好ましい。

ブロックAをなすアルケニル芳香族化合物は、次の一般式に示される化学構造を有するものである。



式中R¹とR²は水素及び炭素数1～6の低級アルキル基またはアルケニル基から成る群より選ばれ、R³及びR⁴は水素、炭素数1～6の低級アルキル基、塩素、臭素より成る群より選ばれ、R⁵、R⁶及びR⁷は水素、炭素数1～6の低級アルキル基及びアルケニル基から成る群より選ばれるか、あるいはR⁶とR⁷がハイドロカルビル基と共に連結してナフチル基を有することもある。

アルケニル芳香族化合物の具体例には、スチレン、パラメチルエチレン、α-メチルスチレン、ビニルキシレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、シビニルベンゼン、プロモスチレン及びクロロスチレンがあり併用も可能である。これらの中で、スチレン、α-メチルスチレン、パラメチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレンが

好ましく、スチレンがより好ましい。

共役ジエンの具体例には、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン等が挙げられ、これらの中でも、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン等が挙げられる。これらのうちでも1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエンより選ばれるものがより好ましく、1,3-ブタジエンが特に好ましい。

これらの共役ジエンに加えて、少量のエチレン、プロピレン、1-ブテン等の低級オレフィン系炭化水素やジシクロペンタジエン、非共役ジエン類が含まれていてもよい。

部分水素添加されたアルケニル芳香族化合物-共役ジエンブロック共重合体(c)におけるアルケニル芳香族化合物に由来する繰返し単位の占める割合は45重量%を超え80重量%以下の範囲が良く、さらに⁴⁷重量%以上75重量%以下の範囲が好ましく、50重量%以上70重量%以下の範囲がとくに好ましく、とりわけ55重量%を

超え70重量%以下の範囲が好ましい。重合体(c)中のアルケニル芳香族化合物に由来する繰返し単位の占める割合が80重量%を超えた範囲では、脂肪組成物の衝撃強度が不満足なレベルとなり45重量%以下の範囲では、樹脂組成物の剛性レベルおよび耐熱性が不満足となり本発明の目的を達し得ないために好ましくない。

これらブロック共重合体(c)における脂肪族鎖部分のうち、共役ジエンに由来し、水素添加されずに残存している不飽和結合の割合は、50%以下が好ましく、20%以下がより好ましく、10%以下がさらに好ましい。また、アルケニル芳香族化合物に由来する芳香族性不飽和結合の約25%以下が水素添加されていてもよい。

これら水素添加ブロック共重合体(c)は、それらの分子量の目安として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されたポリスチレン換算法による数平均分子量の値が、5,000g/mol以上500,000g/mol以下のものが好ましく、10,000g/mol以上300,000g/mol以下のものがより

好ましい。さらに好ましくは30,000g/mol以上200,000g/mol以下、とりわけ好ましくは45,000g/mol以上150,000g/mol以下の範囲にあるものである。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定され、ポリスチレン換算法による平均分子量の値が500,000g/molを超えるものおよび同法による数平均分子量の値が5,000g/molを下回るものは製造コストの面で割高となり易い。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定は、溶出時間と分子量との関係を求めるに際し、標準物質として単分散ポリスチレンを用いた。各平均分子量はポリスチレン換算の分子量とした。

これら水素添加ブロック共重合体(c)の分子量分布は、上記のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定できるが、好ましい分子量分布は特に限定されず、また、重量平均分子量の値を数平均分子量の値で除いて得られる、いわゆるQ値がいかなる範囲のものであっても差し支えない。また、分子量分布の山状の分散が1つだけで

なく複数あるもの、あるいは、山状の主分散に加えて主分散よりも高分子量ないしは低分子量の成分を少量含み、分子量分布の形としては山状の主分散に加えてすそを引く形を示すものであっても使用可能である。

これら水素添加ブロック共重合体(c)中のアルケニル芳香族連鎖ブロック(ブロックA)および水素添加された共役ジエン連鎖ブロック(ブロックB)の分子量は、上記の数平均分子量を満足する範囲のものであれば、種々のもの、種々の組み合わせのものが使用可能である。

これら水素添加ブロック共重合体(c)は、水素添加された共役ジエン重合連鎖部分をもち、この連鎖に由来する結晶性を示すものがある。これは、水素添加された共役ジエン重合連鎖が、ポリオレフィン類似の分子構造であることによると推定される。水素添加ブロック共重合体(c)の結晶性は、示差走査熱量計(DSCと略す)により測定することができる。例としては、PERKIN-ELMER社製のDSC-II型、Dupont社の990熱分析計と910

示差走査熱量計の組み合わせ等が挙げられる。これらの装置を用いて、窒素等の不活性ガス雰囲気下で、例えば1分間あたり10℃の昇温速度で融解熱を測定することができる。試料を、予測される融点以上の温度に加熱し、次に1分間あたり10℃の速度で降温し、そのまま約1分間放置したのち1分間あたり10℃の速度で加熱することにより測定することができる。本発明における水素添加ブロック共重合体(c)はいかなる結晶性を示すものも使用可能であるが、樹脂組成物の機械的強度バランスの面から、より好ましくは、上記測定方法による融点が150℃以下または明確な融点を示さない(非結晶性と略す)。さらに好ましくは融点が130℃以下または非結晶性、とくに好ましくは融点が110℃以下、とりわけ好ましくは100℃以下のものである。

水素添加ブロック共重合体(c)の水素添加された共役ジエン重合連鎖部分に基づくガラス転移温度は、いかなるものでも使用可能であるガラス転移温度は、上記のDSC法や、メカニカルスベク

トロメーター等を用いた粘弾性の温度変化挙動等により測定可能である。

アルケニル芳香族化合物-共役ジエンブロック共重合体の製造方法としては、数多くの方法が提案されている。代用的な方法としては、例えば特公昭40-23798号公報明細書、米国特許第3595942号及び同第4090996号等に記載された方法があり、リチウム触媒又はチーグラー型触媒等を用いて例えばシクロヘキサン等の不活性溶媒中でブロック共重合を行なわせる。このようなブロック共重合体の一つとして、日本合成ゴム株式会社より「TR 2400」といった商品名で市販されているものもある。

これらのブロック共重合体の水素添加処理は、例えば特公昭42-8704号、同43-6636号あるいは同46-20814号等の各公報明細書に記載された方法により、例えばシクロヘキサン等の不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加することによって行われる。この水素添加では、重合体ブロックB中のオレフィン型二重結合の少なくとも50

%, 好ましくは80%以上、が水素添加され、重合体ブロックA中の芳香族性不飽和結合の25%以下が水素添加されてよい。また、Journal of Polymer Science Part B Polymer Letters Volume 11, 427~434頁(1973年)等々に示された方法により、不活性溶媒中で、パラトルエンスルホンヒドラジド等を用いて水素添加を行なうことも可能である。

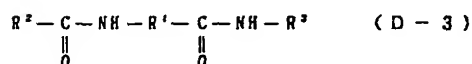
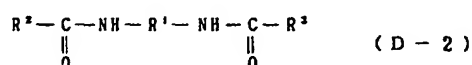
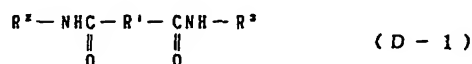
2. 構成成分の組成比

本発明による樹脂組成物に占めるポリオレフィン(a)の割合は、ポリオレフィン(a)、ポリフェニレンエーテル樹脂(b)、部分水素添加アルケニル芳香族化合物-共役ジエンブロック共重合体(c)の合計量を100重量%として、20~80重量%が推奨でき、その中でも25~67重量%の範囲が好ましく、25~58重量%の範囲が好ましく、とりわけ33~55重量%の範囲が好ましい。20重量%未満では耐有機溶剤性が充分でなく、80重量%を超える範囲では、耐熱性が不満足なレベルとなり、本発明の目的を達し得ない為好ま

しくない。同様に、ポリフェニレンエーテル樹脂(b)の占める割合は、樹脂成分(a)、(b)および(c)の合計量を100重量%として、20~80重量%が推奨され、その中でも23~65重量%の範囲が好ましく、30~65重量%の範囲がより好ましく、とりわけ35~53重量%の範囲が好ましい。20重量%未満では剛性レベルが不満足となり、80重量%を超える範囲では耐有機溶剤性が不満足となる為好ましくない。部分水素添加アルケニル芳香族化合物-共役ジエンブロック共重合体(c)の量は、上記(a)、(b)、(c)の成分の合計量を100重量%として4~50重量%の範囲が好ましく、4~30重量%の範囲がより好ましく、7~25重量%の範囲がとくに好ましく、とりわけ10~20重量%の範囲が好ましい。4重量%未満では、衝撃強度レベルが不満足となり、50重量%を超える範囲では剛性レベルが不満足となり、本発明における目的を達し得ないために好ましくない。

本発明では、上記の必須成分の外に、本発明の効果をさらに高め、より高いレベルの機械的物性を得るという観点から、下記のジアミド化合物(d)を加えることができる。

本発明で使用されるジアミド化合物(d)は、次の一般式(D-1)、(D-2)、(D-3)で表わされる。



ここに、R¹は炭素数1~10の直鎖状もしくは側鎖を有する飽和もしくは不飽和の鎖状炭化水素残基、脂環式炭化水素残基または芳香族炭化水素残基あるいは、これらの誘導体基であり、R²およびR³は、それぞれ同一でも、異なってもよいが、炭素数1~10の直鎖状もしくは側鎖を有

する飽和もしくは不飽和の鎖状炭化水素残基、脂環式炭化水素残基または飽和族炭化水素残基あるいは、これらの誘導体残基である。

R¹としては、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、イソプロピレン基、ペンタメチレン基、シクロペンチレン基、ヘキサメチレン基、シクロヘキシレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、フェニレン基。

R²、R³としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、フェニル基等が挙げられる。

R¹、R²およびR³は、一つまたはそれ以上の置換基を有することができ、置換基としては例えば次のものを使用することができる。

-R⁴ (R⁴: C₁~C₆の炭化水素基)

-X (X: Cl、Br、F等のハロゲン)

$-OR^3$ (R^3 : H または $C_1 \sim C_6$ の炭化水素基)
 $-NR^4R^5$ (R^4, R^5 : H または $C_1 \sim C_6$ の炭化水素基)
 $-OCOR^6$ (R^6 : H または $C_1 \sim C_6$ の炭化水素基)
 $-COOH$ およびその金属塩または酸無水物基、
 $-SO_2H$ 、 $-NO_2$ 、 $-NO$ 、および $-CN$ など。

本発明ジアミド化合物は、成形時の流動状態下では溶融し流動可能となり、使用時には固化または結晶化することを意図するものである。

従って、本発明ジアミド化合物の融点は、成形加工温度より低く使用温度より高い領域にあるのが望ましい。しかして、成形加工温度は系の流動開始温度（例えば成分の融点、ガラス転移点等）を下限とし、系の分解開始温度を上限界とし、この間に設定される。

本発明による樹脂組成物の構成成分であるポリオレフィンと、アルケニル芳香族化合物連鎖と脂肪族炭化水素連鎖を併せ持つ重合体とは通常 100 でよりも高い温度領域で成形加工される。また、ポリフェニレンエーテル樹脂の成形加工温度の下限は、例えばスチレン系樹脂との混合物とした場

合のガラス転移点の下限が約 100℃であり、上限は、ポリフェニレンエーテルが空气中で分解を始める温度、一般には約 350℃付近である。

また、本発明による樹脂組成物は、常温より高い 60℃ないしは 80℃を超える温度領域での使用に耐え得る耐熱性をもつ成形品、シート等を提供することを目的とする。

従って、本発明によるジアミド化合物の融点は約 100℃から約 350℃の範囲内にあることが望ましい。

ただし、安定剤あるいは可塑剤の添加によって成形温度が上記範囲外となるときは、それに伴って融点の異なるジアミド化合物を使用することができる。

これらジアミド化合物の中で、好ましくは一般式 (D-1) に示される化合物群である。これらの化合物の具体例として、アジピン酸ジアニリド、イタコン酸ジアニリド等が挙げられる。

ジアミド化合物 (d) の添加量は重合体成分 (a) ~ (c) の合計量 100 重量部に対して外数として

加える量が 0 ~ 50 重量部の範囲であり、より好ましくは 0.05 ~ 30 重量部、更に好ましくは 1 ~ 20 重量部、とりわけ 2 ~ 15 重量部の範囲である。ジアミド化合物 (d) の添加効果の点から、より多い添加量が好ましいが、50 重量部を超えた範囲では機械的強度のレベルが充分でなく、且つ成形品表面上への表出による外観悪化が懸念され、好ましくない。

本発明では、上記の成分の外に、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて他の付加的成分、例えば、酸化防止剤、耐候性改良剤、ポリオレフィン用造核剤、スリッパ剤、無機又は有機の充填剤や補強剤、難燃剤、各種着色剤、帯電防止剤、離型剤、ポリオレフィンの分子量調節用の少量のラジカル発生剤（有機過酸化物等）等を添加しても差し支えない。

また、ポリフェニレンエーテル樹脂に使用されるトリフェニルホスフェート等の可塑剤、さらに、ガラス繊維、ワ_ラストナイト、チタン酸カリウム、ウイスキー、マイカ、タルク、炭酸カルシウム等

の充填剤は、剛性などの物性バランスの改良、成形性、寸法精度、寸法安定性の向上に有効である。

3. 構成成分のなす相構造

本発明による樹脂組成物は、上記の組成比の範囲内において、本発明の目的を達することができ、各構成成分のなす相は特に限定されず、相互侵入網状構造（特公昭60-57463号公報）等を特に必要としないが、より高い耐溶剤性を得る目的には、ポリオレフィンを連続相とすることがより好ましく、より高い耐熱性を得る目的には、ポリフェニレンエーテルを連続相とすることが好ましい。

（ブレンド方法）

本発明による樹脂組成物を得るためのブレンド方法としては、一般に樹脂同志あるいは樹脂と安定剤や着色剤、さらには樹脂と充填剤とをブレンドする種々の方法を適用することができる。例えば、粉体状あるいは粒状の各成分を、ヘンシエルミキサー、スーパーミキサー、リボンブレンダー、Vブレンダー等により均一に分散した混合物とし、次に二軸型混練押し出し機、一軸型混練押し出し

機、ロール、パンバリーミキサー、ブラストミル、ブラベンダーブラストグラフの熔融混練機が使用し得る。熔融混練温度は通常200℃～350℃の範囲が挙げられる。以上の様にして得られた樹脂組成物は、熔融混練後に押し出しペレット状とすることができる。

4. 本発明による樹脂組成物の応用

本発明による樹脂組成物は、一般に熱可塑性樹脂に適用される成形法すなわち、射出成形や押し出し成形、中空成形等により容易に成形することができるが内でも射出成形が最も好ましい。機械的物性が良好であることから、自動車部品、具体的にはバンパー、ドア、ドアパネル、フェンダー、モール、エンブレム、ホイールカバー、エンジンフード、ルーフ、スポイラー等の外装部品、インストゥルメントパネル、コンソールボックス、トリム等の内装部品、さらに、電気機器外装部品、具体的にはテレビ、冷蔵庫、並びに所謂オフィスオートメーション機器等の部品用途に適している。

(IV) 実験例

ゾット衝撃強度) に準じ、東洋精機製作所製アイゾット衝撃試験機を行い、測定した。

4) 落錘衝撃強度

射出成形により、シート(120mm×80mm、⁵⁰厚さ2mm)を作製し、これを支持台(穴径⁵⁰mm)上に設置し、荷重センサーであるダートを落下させ(2m×7kgf)、試験片の衝撃荷重における変形破壊挙動を測定し、得られた衝撃パターンにおける亀裂発生点までにおいて吸収された衝撃エネルギーを算出し、材料の衝撃強度とした。

5) 熱変形温度(耐熱性の目安)

ISO R 75-1958 Method A (JIS K 7207-1974 A法) に準じて測定した。尚、100℃にて30分間アニール処理を施した射出成形試片を使用した。

2. 樹脂組成物の混合および混練

下記の表中に示した各成分の所定量をスーパーミキサーにて充分混合攪拌したのち、池貝鉄工機製PCM2軸型押出機を用い、280℃にて熔融混練し、組成物としたのちストランド状に押し出し、カッターにてペレットとした。

1. 測定および評価法

以下の示す実施例および比較例中の各物性値と諸性質は、下記の条件により測定および評価を行なった。

1) MFR(流れ性の目安)

JIS K 7210-1975 に準じポリオレフィンのMFRを測定した。組成物のMFRは上記の方法を一部変更した方法により測定した。変更項目は、測定温度および荷重であり、280℃、荷重5kgの条件とした。

2) 曲げ弾性率(剛性の目安)

ISO R 178-1974 Procedure 12 (JIS K 7203) に準じ、インストロン試験機を用い測定した。尚、80℃における曲げ弾性率の値は、試験片および測定用に用いる支持台と加圧くさび部分が温風型恒温槽中に入る様に恒温槽を設置し、80℃±1℃の雰囲気中に20分以上状態調節をしたのち測定を行なった。

3) アイゾット衝撃値

ISO R 180-1969 (JIS K 7110) (ノッチ付アイ

3. 物性測定および評価用試験片の作成

インラインスクリー式射出成形機、東芝機械製作所製IS-90B型を用い、シリンダー温度280℃、金型冷却温度60℃にて射出成形を行ない試験片を作成した。

4. 各成分の明細

1) ポリオレフィン(a)

ポリオレフィンの代表例として、三菱油化機製のポリプロピレン単独重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体を使用した。MFRとエチレン成分の含有量は表中に示した。エチレン成分の含有量は通常のNMR法により測定した。

2) ポリフェニレンエーテル(b)

三菱油化機製のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルを使用した。分子量の目安である固有粘度(30℃クロロホルム中)の値は、表中に示した。

3) 部分水素添加アルケニル芳香族化合物-共役ジエニブロック共重合体(c)

実施例に使用した部分水素添加アルケニル芳香

族化合物-共役ジエンプロ同様の方法で、スチレン共重合量70重量%および80重量%のスチレン-ブタジエンブロック共重合体を得た。それぞれの分析値を表1と表2に示す。

次に、市販のスチレン-ブタジエンブロック共重合体〔スチレン共重合量約60重量%、商品名TR2400、日本合成ゴム製〕、および、上述の方法で合成したスチレン-ブタジエンブロック共重合体を充分乾燥し、十分に窒素置換されたオートクレーブ中にて、水分を除去したシクロヘキサンに溶解し、ナフテン酸ニッケル触媒存在下60~70℃、10~13kg/cm²の水素加圧下で7時間水素添加処理を行なった。反応溶液に、貧溶媒（メタノール）を加え、濾過により溶剤と重合体とを分離し、減圧乾燥を行なって、部分水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合体(c)を得た。各試料の分析値を表1に示した。

表 1 (続き)

水素添加されたブタジエンブロック共重合体(c)の物性	(c)成分の原料として使用されたスチレン-共役ジエンブロック共重合体の物性			
	水素添加されたブタジエンブロック共重合体(c)の物性	スチレン成分含有量(重量%)	ブタジエン成分含有量(重量%)	共重合体成分含有量(重量%)
試料番号	59	59	59	59
SR-1	60	60	60	60
SR-2	60	60	60	60
SR-3	60	60	60	60
SR-4	70	70	70	70
G1652	28	28	28	28
GX1701	37	37	37	37

表 2

水素添加されたブタジエンブロック共重合体(c)の分析値	水素添加されたブタジエンブロック共重合体(c)の分析値			
	水素添加されたブタジエンブロック共重合体(c)の分析値	水素添加されたブタジエンブロック共重合体(c)の分析値	水素添加されたブタジエンブロック共重合体(c)の分析値	水素添加されたブタジエンブロック共重合体(c)の分析値
試料番号	SR-1	SR-2	SR-3	SR-4
SR-1	59	59	59	59
SR-2	59	59	59	59
SR-3	59	59	59	59
SR-4	69	69	69	69
G1652	29	29	29	29
GX1701	37	37	37	37

尚、比較対照を目的として、市販の水素添加スチレン-ブタジエントリブロック共重合体〔スチレン単位の含有量29重量%、商品名クレートンG1652、シェル化学製〕、スチレン-イソブレンジブロック共重合体〔スチレン単位の含有量37重量%、商品名クレートンGX1701、シェル化学製〕を使用した。それぞれの分析結果を表1と表2に示す。

尚、各重合体成分の混練に際し、安定剤として、4-メチル-1,6-ジ-tert-ブチルフェノールを0.3重量部（全重合体成分の合計量を100重量部とする。）を加えた。

以下、各実施例と比較例により本発明を具体的に示すが、あくまでも例示的なものであり、これらの例により本発明の範囲が限定されるものではない。

5. 実施例および比較例の説明

本発明による樹脂組成物の物性および使用成分の配合を表2と表3にまとめた。

表2中、実施例1と比較例1との対比より本発明の成分(c)を含んだ組成物〔(a)+(b)+(c)〕は、

これに含まない組成物〔(a)+(b)〕と比較し、剛性の目安である曲げ弾性率に大差無く、耐熱性の目安である熱変形温度のレベルの差も小さいにもかかわらず、アイゾット衝撃強度、落錐衝撃強度は著るしく高い。

実施例1と比較例2および比較例4、比較例5との対比より、〔(a)+(b)+(c)〕の組み合わせにおいて、(c)成分として、アルケニル芳香族化合物に由来する成分(スチレン単位)が本発明の範囲であるものを用いた組成物は、(c)成分として本発明の範囲外にあり、アルケニル芳香族に由来する成分(スチレン単位)を29重量%ないしは37重量%含む成分(c)を用いた組成物に比べ剛性と熱変形温度が著るしく高く、本発明の効果が明らかである。同様に、実施例2と比較例3との対比より、ポリオレフィン(a)としてプロピレン- α -オレフィン共重合体についても、アルケニル芳香族に由来する成分が本発明の範囲内にある(c)を用いた組成物は、本発明の範囲外にある(c)と比較して剛性と耐熱性が著るしく高く本発明の

効果が明らかである。

表2中、実施例2~4と比較例3との対比より本発明の範囲内にある種々の分子量のポリフェニレンエーテル(b)についても剛性および耐熱性が著るしく高く、且つ衝撃強度レベルは遜色無く、むしろ高く、機械的強度のバランスレベルが高く、本発明の効果が明らかである。

表3中、実施例1及び実施例8~12と、比較例3との対比より、本発明による成分(c)の分子量とアルケニル芳香族成分含有量が本発明の範囲内にある(c)を用いた組成物は、その範囲を外れる(c)を用いた組成物に比べ剛性と耐熱性が著るしく本発明の効果が明らかである。

表3中、実施例1と実施例6~8との対比および実施例3と実施例5との対比より、本発明の樹脂組成物に、さらにジアミド化合物(d)を加えてなる組成物は、剛性、耐熱性および衝撃強度が著るしく高く、流れ性の目安であるMFRの値も高くなっており、機械的強度のバランスレベルと成形加工性が著るしく高いことが明らかである。

表 2

項 目	単 位	例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
<使用成分>			ポリプロピレン 単独重合体	ポリプロピレン- エチレンブロック 共重合体	ポリプロピレン- エチレンブロック 共重合体	ポリプロピレン- エチレンブロック 共重合体	ポリプロピレン- エチレンブロック 共重合体	ポリプロピレン- エチレンブロック 共重合体	ポリプロピレン- エチレンブロック 共重合体
ポリプロピレン(a)の種類									
ポリプロピレン(a)のMFR	g/10分		0.8	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
(a)中のスチレン単位含有量	重量%		—	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
ポリプロピレン(a)の添加量	重量%		43.5	43.5	43.5	43.5	43.5	43.5	43.5
ポリプロピレン-エチレン(b)の極限粘度	dl/g		0.52	0.52	0.4	0.28	0.4	0.52	0.52
ポリプロピレン-エチレン(b)の添加量	重量%		43.5	43.5	43.5	43.5	43.5	43.5	43.5
水系添加剤、共役剤、 ブロック剤(c)の略号			SB-1	SB-1	SB-1	SB-1	SB-1	SB-1	SB-1
(c)のスチレン単位含有量	重量%		59	59	59	59	59	59	59
(c)の数平均分子量	g/mol		8.1×10^4	8.1×10^4	8.1×10^4	8.1×10^4	8.1×10^4	8.1×10^4	8.1×10^4
(c)の添加量	重量%		13	13	13	13	13	13	13
ジアミド化合物の添加量	重量部**		—	—	—	—	5	3	5
<組成物の物性>									
MFR (280℃ 5kg荷重)	g/10分		4.3	4.3	7.9	26	16.4	6	9
曲げ弾性率 23℃	kg/cm ²		17900	12000	12500	13600	14000	12900	12900
80℃	kg/cm ²		9300	5700	6200	8000	7300	6000	6200
熱変形温度 18.6kg/cm ²	℃		103	81	91	116	102	86	90
4.6kg/cm ²	℃		135	120	130	152	133	121	125
アイゾット衝撃強度 23℃	kg・cm/cm		7.5	11.8	17.4	36.8	41.9	16.2	18.1
-30℃	kg・cm/cm		4.9	7.2	8.5	10.2	10.2	7.3	8.3
落錐衝撃強度 23℃	kg・cm		25	85	112	138	140	90	143
(2mm-t)	kg・cm		11	29	47	60	100	27	32

*: ジアミド化合物の添加量は、成分(a)、(b)及び(c)の合計100重量部に対する重量部外数

表 2 続 き

項 目	単 位	例	実 施 例 8	比 較 例 1	比 較 例 2	比 較 例 3	比 較 例 4	比 較 例 5
<使 用 成 分>			ポロレン- スレン プログ 共重合体	ポロレン 単重合体	ポロレン 単重合体	ポロレン- スレン プログ 共重合体	ポロレン 単重合体	ポロレン 単重合体
ポロレン(a)の NFR	g/10分		0.75	0.8	0.8	0.75	0.8	0.8
(a)中の スレンユニット含有量	重量%		12.5	—	—	12.5	—	—
ポロレン(a)の 添加量	重量%		43.5	50	43.5	43.5	43.5	43.5
ポロレンスレン(b)の 極限粘度	dl/g		0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52
ポロレンスレン(b)の 添加量	重量%		43.5	50	43.5	43.5	43.5	43.5
水素添加ポロレン-共役スレン ポロレン(c)の 略号			SB-1	—	G1652	G1652	GX1701	GX1701
(c)の スレンユニット 含有量	重量%		59	—	29	29	37	37
(c)の 数平均分子量	g/mol		8.1×10^4	—	7×10^4	7×10^4	11.8×10^4	11.8×10^4
(c)の 添加量	重量%		13	13	13	13	13	13
ジアミド化合物の添加量	重量部**		10	—	—	—	—	—
<組 成 物 の 物 性>								
NFR (280℃, 5kg荷重)	g/10分		8.8	5.6	8.6	10	4.3	15.7
曲 げ 弾 性 率	23℃	kg/cm ²	14100	18100	8600	5600	8100	5700
	80℃	kg/cm ²	7500	8900	3600	2600	3000	1400
熱変形温度	18.6kg/cm	℃	106	108	63		60	58
	4.6kg/cm	℃	136	139	109		106	96
アイゾット衝撃強度	23℃	kg・cm/cm	23.4	2.6	17.3	12.2	13.2	7.5
	-30℃	kg・cm/cm	7.6	3.1	8.3	9.8	8.0	4.2
落錐衝撃強度 (2mm-t)	23℃	kg・cm	95	9	87	126	125	78
	-30℃	kg・cm	36	6	17	30	38	29

表 3

項 目	単 位	例	実 施 例 2	実 施 例 8	実 施 例 9	実 施 例 10	実 施 例 11	実 施 例 12	実 施 例 13	比 較 例 1	比 較 例 3
<使 用 成 分>			ポロレン- スレン プログ 共重合体	ポロレン- スレン プログ 共重合体	ポロレン- スレン プログ 共重合体	ポロレン- スレン プログ 共重合体	ポロレン- スレン プログ 共重合体	ポロレン- スレン プログ 共重合体	ポロレン- スレン プログ 共重合体	ポロレン 単重合体	ポロレン- スレン プログ 共重合体
ポロレン(a)の NFR	g/10分		0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.65	0.75	0.8	0.75
(a)中の スレンユニット含有量	重量%		12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	4.1	12.5	—	12.5
ポロレン(a)の 添加量	重量%		43.5	43.5	43.5	43.5	43.5	43.5	43.5	50	43.5
ポロレンスレン(b)の 極限粘度	dl/g		0.52	0.52	0.52	0.4	0.52	0.4	0.4	0.52	0.52
ポロレンスレン(b)の 添加量	重量%		43.5	43.5	43.5	43.5	43.5	43.5	43.5	50	43.5
水素添加ポロレン-共役スレン ポロレン(c)の 略号			SB-1	SB-2	SB-3	SB-2	SB-4	SB-1	SB-4	—	G1652
(c)の スレンユニット 含有量	重量%		59	59	59	59	69	69	69	—	29
(c)の 数平均分子量	g/mol		8.1×10^4	6.2×10^4	11.1×10^4	6.2×10^4	9.5×10^4	8.1×10^4	9.5×10^4	—	7×10^4
(c)の 重量平均分子量	g/mol		10×10^4	7.1×10^4	12.8×10^4	7.1×10^4	10.5×10^4	10×10^4	10.5×10^4	—	8×10^4
(c)の 添加量	重量%		13	13	13	13	13	13	13	13	13
ジアミド化合物の添加量	重量部**		—	—	—	5	—	5	5	—	—
<組 成 物 の 物 性>											
NFR (280℃, 5kg荷重)	g/10分		4.3	7.2	4.1	21	5.6		17.3	5.6	10
曲 げ 弾 性 率	23℃	kg/cm ²	12000	13000	12700	14700	13400	14500	15000	18100	5600
	80℃	kg/cm ²	5700	5000	5300	6600	6600	7600	8900	8900	2600
熱変形温度	18.6kg/cm	℃	81	79	92	101			110	108	
	4.6kg/cm	℃	120	117	127	135			139	139	
アイゾット衝撃強度	23℃	kg・cm/cm	11.8	15.7	8.7	破断#(52)	10.2	35.2	30	2.6	12.2
	-30℃	kg・cm/cm	7.2	8.5	5.7	14	6.3	9.2	7.2	3.1	9.8
落錐衝撃強度 (2mm-t)	23℃	kg・cm	85	112	75	164	84	140	102	9	126
	-30℃	kg・cm	29	48	27	144	28	80	33	6	30

** : ジアミド化合物の添加量は成分(a), (b)及び(c)の合計100重量部に対する重量部外数

